

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-197073

(43)Date of publication of application : 21.07.2005

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/62

(21)Application number : 2004-001655

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.2004

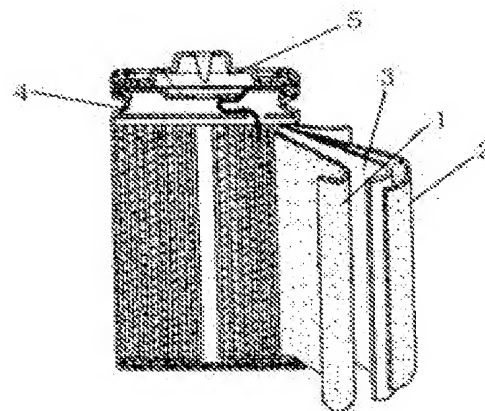
(72)Inventor : FUJITA HIDEAKI
WAKAI YUTAKA

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode for a lithium secondary battery with excellent output characteristics and a low voltage defective rate enabled to produce good paste in a simplified process in order to attain a higher output of the lithium secondary battery.

SOLUTION: The positive electrode for the lithium secondary battery is provided with a positive electrode mixture layer containing an active material with lithium-containing compound oxide as a main component, a conductive agent, a binder, and a dispersant, with a specific surface area of the positive electrode mixture layer of 50m²/g or more and 150m²/g or less.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-197073

(P2005-197073A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/02

H01M 4/62

F I

H01M 4/02

H01M 4/62

C

Z

テーマコード (参考)

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-1655 (P2004-1655)

(22) 出願日 平成16年1月7日 (2004.1.7)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄

(74) 代理人 100103355

弁理士 坂口 智康

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(72) 発明者 藤田 秀明

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72) 発明者 若井 豊

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

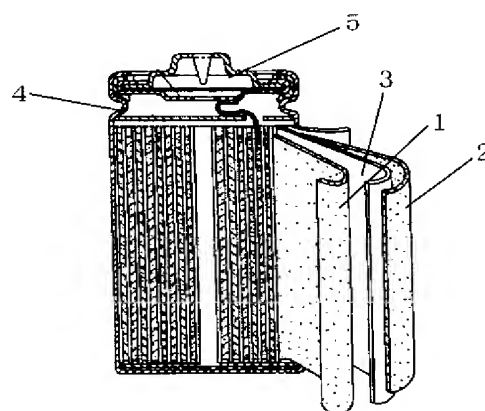
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極

(57) 【要約】

【課題】リチウム二次電池の高出力化を達成するために、工程の簡素化と良好なペーストの作製を可能とし、優れた出力特性と少ない電圧不良率を有したリチウム二次電池用正極を提供することを目的とする。

【解決手段】リチウム二次電池用正極において、リチウム含有複合酸化物を主体とした活物質、導電剤、結着剤および分散剤とを含む正極合剤層を有し、前記正極合剤層の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム含有複合酸化物を主体とした活物質、導電剤、結着剤および分散剤とを含む正極合剤層を有し、前記正極合剤層の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用正極。

【請求項2】

前記導電剤が炭素材料であって、前記炭素材料の全比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化、軽量化が急速に進んでおり、その電源としての電池に対しても小型、軽量化、さらに高容量化の要望が高まっており、高エネルギー密度のリチウム二次電池が実用化され、普及している。また、自動車分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車、あるいはエンジンと電池との併用によるハイブリッド自動車の開発が活発であり、これら自動車用二次電池としてもリチウム二次電池が開発され、一部実用化に至っている。

【0003】

ハイブリッド用途などの自動車用電源に用いられる二次電池には、始動、発進、加速時にパワーアシストをするためにある一定時間に大きな出力、すなわち大電流放電特性が要求されている。また減速時の大きな回生エネルギーについても効率的に回収可能な入力特性が要求されている。

【0004】

さらに世界各地で使用されることが想定されるため、使用環境温度は高温から低温まで幅広く、これら広域温度帯での安定した良好な電池特性が必要となる。低温域においては -10°C あるいは -30°C といった極めて低温状態での厳しい環境下における高いレベルの入出力特性が必要とされる。

【0005】

電池の電気的特性は電気二重層容量 C と反応抵抗 R_{ct} との並列回路に電解液と電池構成部品の抵抗 R_s を直列に接続した等価回路にて説明できる。電池の入出力特性の向上はこれら回路抵抗の低減、すなわち R_s 、 R_{ct} を小さく、さらに電気二重層容量 C を増加させることが重要となる。

【0006】

このために、正極合剤を構成する炭素材料の混合量の増加により、電子伝導性を向上させ、さらには表面積を増加させることにより電気二重層コンデンサの原理と同様に上記二重層容量が増加する。なお、低温においては特にこの電気二重層容量の増加が重要となってくる。

【0007】

これまでに出力特性を向上させるための手段として、特許文献1では正極活物質表面に高比表面積の導電剤粉末をメカノフュージョン処理することにより表面被覆を施し、活物質表面の導電性均一化によって放電特性を向上させるリチウム二次電池が提案されている。

【特許文献1】 特開平11-154515号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし特許文献1における技術では、メカノフュージョン処理の粉体表面被覆工程が必

要になるために製造工程の増加による製造コストの増加とその工程管理が複雑化する点、さらにはメカノフュージョン処理による設備の機械的磨耗により活物質粉末内へ金属不純物が混入する点で課題があり、電池使用時に金属不純物の溶解、析出による電池内部短絡が生じ、電圧不良といった品質問題が生じる可能性が高い。

【0009】

また、高出力化のために正極への炭素材料の混合量を増加させる必要があるが、合剤ペーストを作製する混練工程において、比表面積の大きな炭素材料の比率を増加させることにより、ペーストに求められる流動性を得るために有機系あるいは水などの溶媒量が過大になったり溶媒との濡れ性が悪いいため流動性が得られないなどの課題が生じてくる。

【0010】

本発明ではこれらの課題を解決し、工程の簡素化と良好なペーストの作製が可能となり、良好な出力特性と電圧不良率が少ないリチウム二次電池用正極板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的を達成するために、本発明はリチウム含有複合酸化物を主体とした活物質、導電剤、結着剤および分散剤とを混練してなる合剤ペーストをアルミ芯材上に塗布して得られる正極合剤層を有し、前記正極合剤層の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用正極を得ることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明のリチウム二次電池用正極は上記構成を有する正極を適用することにより良好な出力特性が得られるリチウム二次電池を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明はリチウム含有複合酸化物を主体とした活物質、導電剤、結着剤および分散剤とを混練してなる合剤ペーストをアルミ芯材上に塗布して得られる正極合剤層を有し、前記正極合剤層の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用正極を得ることを特徴とするものである。

【0014】

すなわち、混練工程において、炭素材料と溶媒との濡れ性を向上させるための表面改質用の分散剤を適量混合することにより、炭素材料混合比率を増加させても良好な合剤ペーストを得ることが可能となり、正極の比表面積を $50\sim150\text{ m}^2/\text{g}$ とすることにより高出力電池を得ることが可能となる。

【0015】

また、正極合剤中に比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である炭素材料が混合されていることにより上記正極を得る。

【0016】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

【0017】

図1は本発明の正極を用いて作製したリチウム二次電池の断面図である。図1に示すように正極、負極、セパレータ、非水電解液、そしてその他部材から構成される。以下、各要素について詳しく説明する。

【0018】

正極の製造方法はまず正極活物質、炭素材料、溶媒、炭素材料の溶媒との濡れ性をよくするための分散剤、さらには結着剤とを混練して正極合剤ペーストを作製する。その正極合剤ペーストを、アルミニウム箔の集電体に塗布、乾燥させる。その後必要に応じてプレス、スリット加工することにより所定の寸法に加工し、シート状の正極を作製する。

【0019】

上記正極活物質にはリチウムを吸蔵・放出可能な物質を使用する。例えば、 LiCoO

LiNiO_2 または LiMn_2O_4 で表されるリチウム金属複合酸化物が使用される。なお上記 Co 、 Ni または Mn の一部をさらに Co 、 Mn 、 Al 等で置換したもの、 Li で置換したものなど、他元素置換タイプのものをも使用することが可能であり、これら正極活物質はリチウムを吸蔵、放出可能であって、充放電反応が可能である活物質であれば上記に限定されるものではない。

【0020】

導電剤は、正極合剤の充放電反応を効率的に行うために電気伝導性を高めるためのものであり、例えば、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、または黒鉛等の炭素材料を単体、もしくは複合して用いることができる。

【0021】

結着剤は、合剤同士の接着、また合剤と芯材の間の接着機能を持たせるものである。例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やポリフッ化ビニリデン (PVdF) などを用いる。水を溶媒とする場合には PTFE の水溶性ディスパーションが特に用いられる。

【0022】

増粘剤としてはカルボキシメチルセルロース (CMC) 等の水溶性高分子が用いられる。

【0023】

分散剤としてはアクリル系グラフト共重合体のポリマー、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル系等のように、アニオン性、カチオン性、非イオン性等を有したものが使用材料の適性に応じて適量使用される。

【0024】

これら材料を混練して合剤ペーストが作製されるが、合剤混合比は電池の使用適性に応じて任意に調整することが可能である。

【0025】

一方、負極は集電体である銅箔上に負極活物質、結着剤などからなる負極合剤層によって構成されており、正極と同様に合剤ペーストを作製し、その合剤ペーストを銅箔に塗布、乾燥させ、その後必要に応じてプレス、スリット加工することにより所定の寸法に加工し、シート状の負極を得る。

【0026】

負極活物質にはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられ、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス等の炭素材料を用いることができる。結着剤としては、PVdF やスチレンブタジエンゴム (SBR) 等を用い、これら活物質および結着剤を分散させる溶媒には N -メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の有機溶媒もしくは水を用いることができる。

【0027】

セパレータは正極と負極間の絶縁、さらには電解液を保持するなどの機能を持つものであり、このセパレータにはポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、あるいはそれら積層品等の薄い微多孔膜を用いることができ、その必要機能を得るものであればこれらに限定されるものではない。

【0028】

電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解したものであり、有機溶媒としては、エチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) 等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) 等の鎖状カーボネートなどの単独もしくは混合系が用いられる。また、リチウム塩としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ボウ酸リチウム (LiBF_4) 等が用いられる。

【0029】

また、構成されるリチウム二次電池の形状は円筒型、角型、あるいは積層型などのい

れの形状であってもよく、正極および負極をセパレータを介して積層させて電極群を作製し、正極集電体および負極集電体に外部への集電端子を接続して、電池外装ケースに挿入し、電解液を注入し、密閉して電池を作製する。

【実施例】

【0030】

本発明のより具体的な実施の形態について、上記実施形態に基づいて、実際に種々の極板を作製し、その極板を用いて構成した17500型円筒電池について以下説明する。

(実施例1)

正極活物質には組成式 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いた。 NiSO_4 水溶液に、所定比率の Co および Al の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液をゆっくりと滴下し中和することによって三元系の水酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$ の沈殿物を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、80℃で乾燥を行った。得られた水酸化ニッケルは平均粒径10 μm であった。

【0031】

その後、得られた $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$ を大気中900℃で10時間の熱処理を行い、酸化ニッケル $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}$ を得た。得られた酸化物は粉末X線回折により単一相の酸化ニッケルであることを確認した。そして、 Ni 、 Co 、 Al の原子数の和と Li の原子数が等量になるように水酸化リチウム1水和物を加え、乾燥空気中800℃で10時間の熱処理を行うことにより、目的とする $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。得られたリチウムニッケル複合酸化物は粉末X線回折により単一相の六方晶層状構造であると共に、 Co および Al が固溶していることを確認した。そして粉碎、分級の処理を経て正極活物質粉末とした。平均粒径9.5 μm 、BET法による比表面積は0.4 m^2/g であった。

【0032】

炭素材料には比表面積68 m^2/g のABと比表面積が1500 m^2/g のKBを用いた。結着剤としてはPTFE水溶性ディスパーション液を、増粘剤としてCMCを用いた。また炭素材料と水との馴染みをよくするためにアクリル系グラフト共重合体のポリマータイプである分散剤(ユニケマ製KD6)を用いた。

【0033】

これら活物質、KB、AB、PTFE、CMCそして分散剤を固形分比率で100:11.5:7:1:1:0.5重量比で調整し、水を溶媒として混練して正極合剤ペーストを作製した。そして合金1N30、調質H18、厚み20 μm のアルミ箔上に上記合剤ペーストを塗布、乾燥した後、圧延、スリット加工を施し、厚み80 μm 、合剤幅37mm、長さ380mmの正極板を作製した。その結果得られた正極合剤層の比表面積は150 m^2/g であった。なお比表面積の測定は、合剤を170℃、5時間真空乾燥したのち、BET法にて行った。

【0034】

負極は活物質として人造黒鉛を用い、結着剤にはSBR水溶性ディスパーションを用いた。増粘剤にはCMCを用い、活物質、結着剤、増粘剤とをそれぞれ固形分比率で96:3:1重量%の割合で調整して、水を溶媒として混練して負極合剤ペーストを作製した。これを厚み10 μm の銅箔の両面に塗布し、乾燥した後、圧延、スリット加工を施し、厚み79 μm 、合剤幅37mm、長さ400mmの負極板を作製した。

【0035】

以上の正極および負極にアルミおよびニッケルの集電リードを接合した後、残存水分の除去を目的として、それぞれ大気中で100℃10時間、80℃10時間乾燥炉で乾燥させた。その後厚み25 μm のポリエチレン製セパレータを介して正極と負極を捲回した群を作製した。その群を電池ケースに挿入し、負極リードをケース底部に抵抗溶接し、正極リードを封口板にレーザー溶接した。そしてケース内に電解液を注入後、封口板でケース

を封口し電池Aを作製した。電解液にはECとEMCを体積比1:3の配合比で混合した混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を 1mol/dm^3 の濃度に溶解したものをを用いた。

【0036】

(実施例2)

正極合剤の比率を活物質、KB、AB、PTFE、CMC、分散剤を固形分比率で100:8:7:1:1:0.32重量比で調整して正極合剤ペーストを作製した以外は電池Aと同じ構成とし、電池Bを作製した。なお、得られた正極合剤層の比表面積は $109\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0037】

(実施例3)

正極合剤の比率を活物質、KB、AB、PTFE、CMC、分散剤を固形分比率で100:5.7:7:1:1:0.2重量比で調整して正極合剤ペーストを作製した以外は電池Aと同じ構成とし、電池Cを作製した。なお、得られた正極合剤層の比表面積は $80\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0038】

(実施例4)

正極合剤の比率を活物質、KB、AB、PTFE、CMC、分散剤を固形分比率で100:3.4:7:1:1:0.14重量比で調整して正極合剤ペーストを作製した以外は電池Aと同じ構成とし、電池Dを作製した。なお、得られた正極合剤層の比表面積は $50\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0039】

(比較例1)

正極活物質とKBとを100:5重量比で混合し、メカノフュージョン処理により活物質の周辺にKBの被覆処理を施した。メカノフュージョンの容器およびインナーピースにはステンレス製部材を使用した。処理材料の比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ になるまでメカノフュージョン処理を実施し、これら複合物である活物質とKB、そしてAB、PTFE、CMCを最終固形分比率で100:5:7:1:1重量比で調整して正極合剤ペーストを作製した以外は電池Aと同じ構成とし、電池Eを作製した。なお、得られた正極合剤層の比表面積は $35\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0040】

(比較例2)

正極合剤の比率を活物質、AB、PTFE、CMCを固形分比率で100:7:1:1重量比で調整して正極合剤ペーストを作製した以外は電池Aと同じ構成とし、電池Fを作製した。なお、得られた正極合剤層の比表面積は $5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0041】

(比較例3)

正極合剤の比率を活物質、KB、AB、PTFE、CMCを固形分比率で100:1:7:1:1重量比で調整して正極合剤ペーストを作製した以外は電池Aと同じ構成とし、電池Gを作製した。なお、得られた正極合剤の比表面積は $19\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0042】

(比較例4)

正極合剤の比率を活物質、KB、AB、PTFE、CMC、分散剤を固形分比率で100:13:7:1:1:0.5重量比で調整して正極合剤ペーストを作製した以外は電池Aと同じ構成とし、電池Hを作製した。なお、得られた正極合剤の比表面積は $167\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0043】

上記電池A~Hについて、 25°C の環境下において、 40mA の定電流で充電上限電圧 4.2V 、放電下限電圧 3.0V の条件下で充放電を3サイクル繰り返した。容量はいずれも 200mAh 前後であった。

【0044】

この初期充放電の後、40 mAの定電流で4.2 Vまで充電し、40℃の環境下で7日間保存し、その保存前後の電池電圧の変化量を測定した。これにより正極板内部に磁性粉などの異物が存在している場合、その異物の溶解反応が生じ、負極へ析出することにより、電池内部で微短絡が生じ、電池電圧が大きく減少する。その変化量 ΔV が0.2 V以上である電池を電圧不良とし、各種電池各々30セル製造したうちの電圧不良数を確認した。

【0045】

その後、良品電池について-30℃の出力を以下の手順にて測定した。25℃の環境下でそれぞれの電池を40%の充電状態まで定電流で充電を行い、-30℃の環境下で5時間放置した後、200～1500 mAの範囲で電流値を増加させながら定電流で2秒間充電および放電パルス電池に印加し、各パルス印加後の2秒目の電圧を測定し、電流値に対してプロットした。放電側の電池電圧2.5 Vをまたぐ2区間のデータから2.5 V時の電流を算出し、2.5 Vとその電流値の積によって出力値を算出した。

【0046】

以上から得られた各種電池の結果一覧を表1に示す。なお-30℃出力値は従来通りメカノフュージョン処理が行われている比較例1の電池を100として比率で示す。また正極合剤比表面積に対する-30℃出力の関係を図2に示す。

【0047】

【表1】

	正極合剤比表面積 (m^2/g)	-30℃出力 (%)	電圧不良数/30セル中
電池 A	150	181	1
電池 B	109	162	1
電池 C	80	141	1
電池 D	50	114	0
電池 E	35	100	5
電池 F	5	43	0
電池 G	19	70	0
電池 H	167	180	2

【0048】

表1 および図2から明らかなように正極合剤比表面積の増加に伴い、 -30°C 出力が増加する傾向にある。その傾向は $150\text{ m}^2/\text{g}$ 程度で頭打ちであり電気二重層容量増加に対する出力増加効果が飽和していると推測され、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ を越える比表面積であっても出力向上効果は得られない。この時の正極に混合している炭素材料の比表面積は約 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ である。また、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ を越える比表面積を持つ正極合剤層を得るには導電剤量が非常に多くなり、流動性のあるペースト作製が難しく、さらには導電剤がかさ高いために、所定厚みに極板を圧延するのが困難になる。以上の観点から正極合剤層比表面積は $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらには $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0049】

一方、 -30°C 出力としては表1において 110% 以上であることが望ましいことから、正極合剤比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では高出力電池性能としては能力不十分であり、正極合剤層比表面積は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば出力向上に対し効果を発揮することができる。

【0050】

また表1の電圧不良数では電池Eの電池の不良数が突出して多い。この電池は活物質表面にKBをメカノフュージョンによりコーティングしており、そのコート処理時に設備の機械的磨耗により活物質粉末内へ金属不純物が混入している可能性が高く、その異物の電池内部での溶解、析出反応により電池内部短絡が生じ、電圧不良の原因になっているものと推測される。

【0051】

以上の結果から、本発明はリチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とした活物質、炭素材料、結着剤、分散剤そして溶媒とを混練してなる合剤ペーストをアルミ芯材上に塗布して得られる正極合剤層で、その比表面積が $50\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $80\sim$

120 m² / gである正極を得ることにより高出力であり、電圧不良率の少ないリチウム二次電池を得ることが可能となる。なおその混合炭素材料の比表面積は1000 m² / g以下である。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明の極板の製造方法はリチウム二次電池の正極用として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0053】

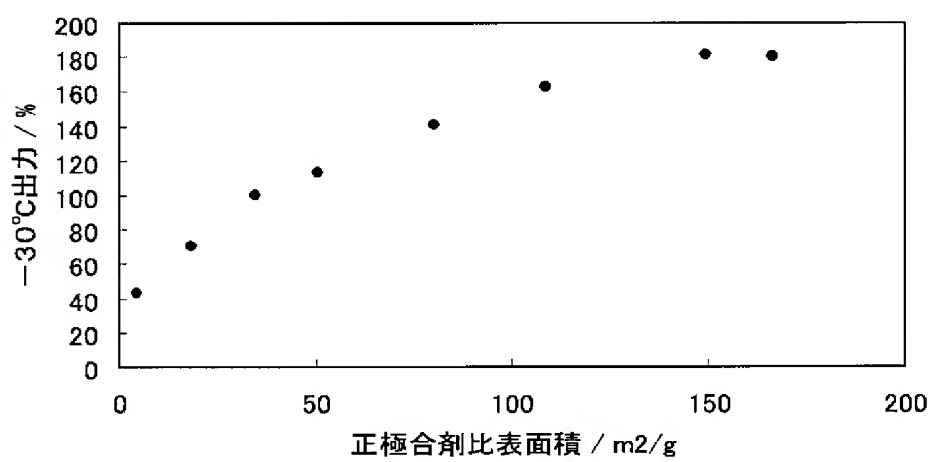
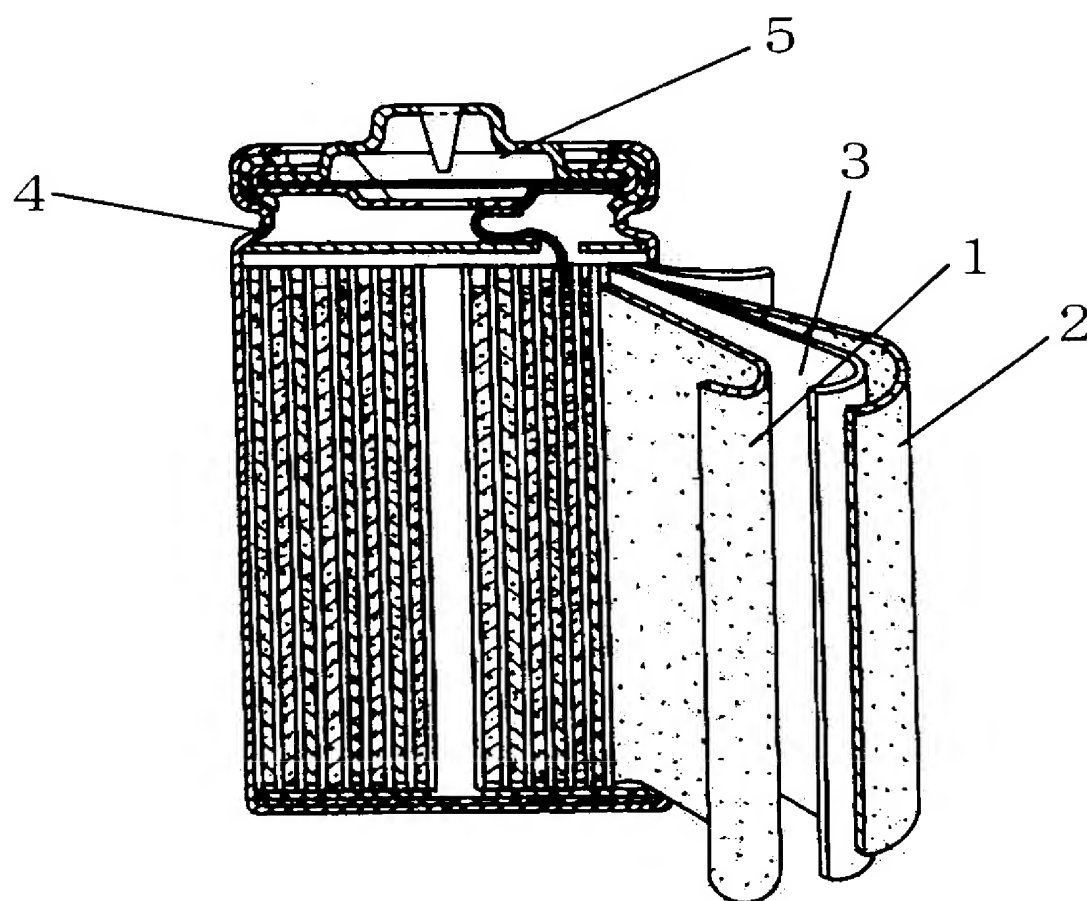
【図1】 本実施例のリチウム二次電池の断面図

【図2】 正極合剤比表面積と-30℃出力の関係図

【符号の説明】

【0054】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 ケース
- 5 封口板



F ターム(参考) 5H050 AA02 AA19 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 DA02 DA10 EA08
HA07